

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-010743

(43)Date of publication of application : 16.01.1998

(51)Int.Cl.

G03F 7/11  
G03F 7/38  
G03F 7/38  
H01L 21/027

(21)Application number : 08-167059 (71)Applicant : FUJITSU LTD

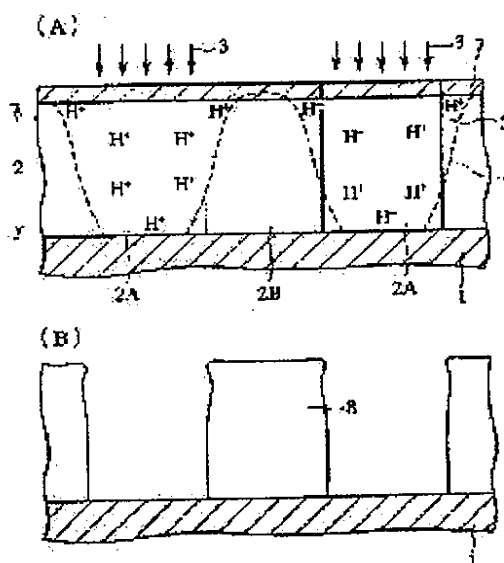
(22)Date of filing : 27.06.1996 (72)Inventor : USUJIMA AKIHIRO  
MATSUNO KIMIE

## (54) RESIN COATING MATERIAL AND RESIST PATTERN FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain such a resin coating material and a forming method of a resist pattern that reduction of a film can be decreased and a pattern having a square cross section can be obtd. by a simple means when a chemically amplifying resist is used to form a pattern.

SOLUTION: A chemically amplifying resist film 2 is formed on an object 1 for etching, and the film is subjected to first heat treatment. Then a resin coating material 7 containing a nonwater soluble resin having a small water content (e.g. a polyolefin polymer) and a basic compd. (e.g. aromatic amine, aliphatic amine and alkylamine) is applied on the chemically amplifying resist film 2. The films are exposed according to a pattern and subjected to second heat treatment. Then the resin coating material film 7 is peeled and the resist film is developed.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

29.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(15) 日本国特許庁 (J.P.)

(16) 公開特許公報 (A)

(17) 特許公報公開番号

特開平10-10743

(18) 公開日 平成10年(1998) 1月16日

(54) Int.Cl.	発明の種別	特許請求の範囲	特許	特許	特許
G 0 3 F 7/11	S 0 2	特許請求の範囲	G 0 3 F 7/11	S 0 1	特許請求の範囲
G 0 3 F 7/28	S 0 1		G 0 3 F 7/28	S 11	
	S 1 1			S 1 1	
(10) IL 21/027			IL 21/027	S 7 5	

審査請求 不付 請求項の範囲 (1) (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-10743

(22) 出願日 平成8年(1996) 6月27日

(71) 出願人 (KIMURA)

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号

(72) 発明者 藤田 章哉

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

(73) 発明者 松井 公栄

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

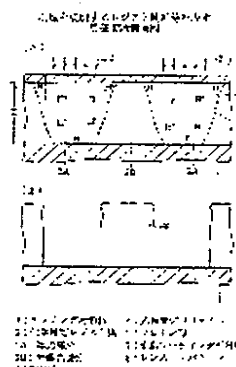
(74) 代理人 井上 裕司 他 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 樹脂コーティング材料及びレジスト・パターン形成方法

# 【要約】

【課題】 樹脂コーティング材料及びレジスト・パターンの形成方法に関し、化学増幅レジストを用いてパターンを形成する際、簡単な手段を採ることで、膜成りが少なく、且つ、横断面が矩形をなすパターンが得られるようにする。

【解決手段】 エッチング対象物1上に化学増幅レジスト膜2を形成してから第一の熱処理を施し、次に、化学増幅レジスト膜2上に水分含有量が十分に少ない非水性の樹脂（例えばポリオレフィン系ポリマ）及び塩基性化合物（例えば芳香族アミン類、脂肪族アミン類、アルキルアミン系など）が含まれてなる樹脂コーティング材料膜7を形成し、次に、パターン露光を行ってから第二の熱処理を施し、次に、樹脂コーティング材料膜7を剥離してから現像を行う。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】非水溶性の樹脂及び塩基性化合物が含まれてなることを特徴とする樹脂コーティング材料。

【請求項2】基板上に化学増幅レジスト膜を形成してから第一の熱処理を施す工程と、  
次いで、前記化学増幅レジスト膜上に非水溶性の樹脂及び塩基性化合物が含まれてなる樹脂コーティング材料膜を形成する工程と、  
次いで、パターン露光を行ってから第二の熱処理を施す工程と、  
次いで、前記樹脂コーティング材料膜を剥離してから現像を行う工程とが含まれてなることを特徴とするレジスト・パターン形成方法。

#### 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置の製造工程で用いるリソグラフィ技術に於いて、微細なレジスト・パターンを形成するのに有効な樹脂コーティング材料及びその樹脂コーティング材料を利用してレジスト・パターンを形成する方法に関する。

【0002】現在、半導体装置に高集積化が要求されていることは言うまでもないが、それを実現する為には、回路パターンを微細化する技術が必要であり、例えば露光波長の短波長化、レジストの高解像度化、基板の低反射化などが求められている。

【0003】ここで、露光波長の短波長化については、例えばDUV(deep ultraviolet)光を用いるなど、開発分野は限られてしまうが、レジストについては、光酸発生剤を含む化学増幅レジストの開発が盛んに行われ、また、基板の低反射化については、各種BARC(bottom anti reflect ive coating)材料の開発が進められているところであって、本発明は、化学増幅レジストを用いて微細なパターンを形成する技術の改善に寄与することができる。

【0004】

【従来の技術】一般に、化学増幅レジストを用いてパターンを形成する場合、例えばスピン塗布法を適用してレジスト膜を形成し、そのレジスト膜に第一の加熱処理(prebake)を施し、次いで、紫外線或いは遠紫外線でパターンが露光される。

【0005】化学増幅レジストに於いては、通常、露光部分のみに酸が発生し、露光後の第二の加熱処理(post exposure bake:PEB)に依って、ポジ型レジストの場合、発生した酸が基材樹脂を可溶化する為、現像するとパターンが形成されるものであり、この工程中に発生する酸は、触媒として多くの基材樹脂を可溶化することができるので、レジストの高感度化が達成されるものである。

【0006】前記した限りでは、化学増幅レジストを用

いれば、微細なパターンを簡単に形成できるように思われるが、実際上では種々な問題が起こる。

【0007】即ち、化学増幅レジストは、酸の触媒反応を利用しているものである為、被膜を形成した際に表面が空気中のアンモニアやアミンなどの塩基性分子で汚染された場合、露光後に発生した酸が前記塩基性分子に依って失活し、現像時にレジスト表面が不溶化する為、パターンの解像不良や線幅変動が起こる。

【0008】この空気中に於ける塩基性分子は、クリーン・ルーム内に於いて、常に一定濃度であるとは限らず、従って、ロット間でパターンが変化するおそれがある。

【0009】これを回避する為、空気中の塩基性分子からレジスト表面を保護する酸性或いは中性の樹脂コーティング材料を塗布することが行われている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】前記したように、単純に化学増幅レジストを用いた場合には、空気中に於ける塩基性分子の影響でパターンの解像不良や線幅変動などが起こって、パターン形成を設計通りに実現することができない場合があるので、レジスト表面に酸性或いは中性の樹脂コーティング材料を塗布して保護することが行われている。

【0011】然しながら、前記樹脂コーティング材料を塗布する手段を採った場合、露光装置に於けるフォーカスの変動、或いは、ウェハに於ける段差に起因するフォーカスのずれに起因して光学像のコントラストが低下する為、フォーカスの広い範囲に亘ってレジストを良好な形状に維持することは困難であり、露光装置に於ける焦点のずれに対するレジスト形状のマージンが少ない。

【0012】このような焦点深度の低下は、樹脂コーティング材料膜を使用しない場合であっても、塩基性分子が全く存在しなければ、全く同じように発生し、また、塩基性分子が過剰に存在する場合には、解像不良を生じる為、同様に発生することになる。

【0013】図10はデフォーカス状態で露光が行われてパターンが形成された場合を説明する為の工程要所に於けるレジスト膜を表す要部切断側面図である。

【0014】図10(A)は露光を行った状態を表し、1はエッチング対象物、2は化学増幅レジスト膜、2Aは露光部分、2Bは未露光部分、3はマスクを介して照射された波長が例えば248(nm)のDUV光、4は光強度プロファイル、5はDUV光を照射することに依って発生したプロトン酸をそれぞれ示している。

【0015】図から明らかなように、デフォーカス状態では、光学像のコントラストが低下することに起因し、未露光部分2Bの表面にはDUV光の回り込みによってプロトン酸5が発生している。

【0016】図10(B)は現像を行った状態を表し、6は膜成りしたレジスト・パターンを示している。

【0017】図10(A)に示したプロトン酸5は、P E B後にレジストの基材樹脂に於ける保護基を除く作用をするので、現像を行った場合、レジストは現像液に容易に溶解することになる。

【0018】前記したように、プロトン酸5は未露光部分2Bの表面にも発生している為、そこでもレジストの溶解が起こり、図10(B)に見られるように、膜減りしたレジスト・パターン6が形成されてしまう。

【0019】本発明は、化学増幅レジストを用いてパターンを形成する際、簡単な手段を採ることで、膜減りが少なく、且つ、横断面が矩形をなすパターンが得られるようにする。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明では、化学増幅レジスト膜を用いてパターンを形成する際、その露光前または露光中、レジスト膜表面を極僅か塩基性に保ち、露光部分に発生する酸を僅かに失活させ、レジストの可溶化を抑制するようにし、その結果、膜減りが少なく、また、横断面が矩形をなすパターンからなるレジスト膜を実現することが基本になっている。

【0021】図1は本発明の原理を解説する為の工程要所に於けるレジスト膜近傍の構成を表す要部断面図であり、図10に於いて用いた記号と同記号は同部分を表すか或いは同じ意味を持つものとする。尚、この場合も、露光はデフォーカス状態で行ったものとする。

【0022】図1(A)は露光を行った状態を表し、7は本発明に依る樹脂コーティング材料膜を示し、この樹脂コーティング材料膜7は極僅かな塩基性をもっている。

【0023】図から明らかなように、本発明に於いても、デフォーカス状態では、光学像のコントラストが低下することに起因し、未露光部分2Bの表面にはD U V光の回り込みに依ってプロトン酸5が発生する点に於いては、従来の技術と全く同じである。

【0024】然しながら、本発明に依った場合、化学増幅レジスト膜2の表面、特に未露光部分2Bの表面に生成された僅かなプロトン酸5は、僅かに塩基性をもった樹脂コーティング材料膜7の存在で失活してしまうから、レジスト膜2の溶解に寄与することはなくなる。

【0025】図1(B)は現像を行った状態を表し、8は膜減りが少なく横断面形状が矩形を成しているレジスト・パターンを示している。

【0026】図1(B)に見られる良好な形状をもったレジスト・パターン8が得られるのは、D U V光の回り込みに依って、未露光部分2Bの表面に発生したプロトン酸5が樹脂コーティング材料膜7の存在で失活し、従って、未露光部分2Bの表面が不溶性を維持できることに依る。

【0027】前記したところから、本発明に依る樹脂コーティング材料及びレジスト・パターン形成方法に於いては、

では、

(1) 非水溶性の樹脂(例えばポリオレフィン系ポリマ)及び塩基性化合物(例えば芳香族アミン類、脂肪族アミン類、アルキルアミン系)が含まれてなることを特徴とするか、又は、

【0028】(2) 基板上に化学増幅レジスト膜を形成してから第一の熱処理を施す工程と、次いで、前記化学増幅レジスト膜上に非水溶性の樹脂及び塩基性化合物が含まれてなる樹脂コーティング材料(前記(1)に見られる樹脂コーティング材料)膜を形成する工程と、次いで、パターン露光を行ってから第二の熱処理を施す工程と、次いで、前記樹脂コーティング材料膜を剥離してから現像を行う工程とが含まれてなることを特徴とする。

【0029】本発明を実施してレジスト・パターンを形成する場合に用いる樹脂コーティング材料膜は、空気中からの塩基性分子が浸透することを良好に抑制するので、外部からの影響に依って化学増幅レジストが不溶化し、パターンに影響を与えることがなくなるのは勿論であるが、樹脂コーティング材料膜には、本来、極微量の塩基性分子が含まれていて、その塩基性分子が化学増幅レジスト膜の表面に入ることから、デフォーカス時に光学像のコントラストが低下することに起因して発生する光の回り込みに依って、レジスト・パターンの未露光部分表面に余分な微量の酸が発生しても、その酸を失活させて化学増幅レジスト膜を不溶化することができ、従って、デフォーカス時に於ける光学像のコントラスト低下に関連して発生する膜減りなどの問題を解消するのに寄与することができる。

【0030】

【発明の実施の形態】本発明に於ける実施の形態の一例について説明する。

【0031】(1) 直径が15(cm)(6インチ)のウエハにJSR(日本合成ゴム株式会社)製のポジ型化学増幅レジストであるKRF-K2G(JSRの商品名)を約0.7( $\mu$ m)の厚さに塗布する。

【0032】(2) ホットプレート上に於いて、温度80( $^{\circ}$ C)、時間120(秒)の熱処理を行う。

【0033】(3) スピン・コート法を適用することに依り、本発明に依る樹脂コーティング材料を約0.2( $\mu$ m)の厚さに塗布する。

【0034】(4) ホットプレート上に於いて、温度60( $^{\circ}$ C)、時間90(秒)の熱処理を行う。

【0035】(5) 波長248(nm)のエキシマ・レーザー・ステッパー(ニコン株式会社製 NSR-2005EX8A、NA=0.5、 $\sigma$ =0.5)を用い、フォーカスを変化させて露光を行う。

【0036】(6) ホットプレート上に於いて、温度100( $^{\circ}$ C)、時間120(秒)の熱処理を行う。

【0037】(7) キシレン(100(%))に浸漬し、本発明に依る樹脂コーティング材料膜を剥離する。

【0038】(8) 2.38 (%)のTMAH (tetramethyl ammonium hydroxide) を主成分とする水溶液からなる現像液を用いて時間60 (秒) のパドル現像を行った。

【0039】前記説明した工程で使した本発明の樹脂コーティング材料は、ポリオレフィン系の樹脂、ジシクロヘキシルアミン (対樹脂分で100 (ppm) ~ 10000 (ppm) の範囲で例えば1000 (ppm) の濃度) からなる塩基性化合物で構成され、その溶剤はキシレンである。

【0040】また、塩基性化合物としては、

芳香族アミン類

ジシクロヘキシルアミン

アニリン及びその誘導体

ベンジルアミン及びその誘導体

【0041】脂肪族アミン類

イソプロピルアミン

【0042】アルキルアミン類

などを用いることができる。

【0043】前記のようにして形成されたレジスト・パターンでは、0.3 ( $\mu\text{m}$ ) L/S (line and space) の横断面形状が2.0 ( $\mu\text{m}$ ) のフォーカス範囲 (レジスト膜厚の半分を中心にして $\pm 1.0$  ( $\mu\text{m}$ ) の範囲) で充分に分離解像されていた。

【0044】因みに、従来の技術、即ち、アミン濃度0の樹脂コーティング材料膜を用いて形成したレジスト・パターンでは、前記と同じ0.3 ( $\mu\text{m}$ ) L/Sの分離解像が可能であるのは1.4 ( $\mu\text{m}$ ) のフォーカス範囲 (レジスト膜厚の半分を中心にして $\pm 0.7$  ( $\mu\text{m}$ ) の範囲) 内であるに過ぎず、本発明に依った場合、明らかにフォーカス・マージンの向上が見られた。

【0045】図2乃至図5は本発明を実施した場合のフォーカスとレジスト膜断面形状との関係を説明する為のレジスト膜を表す要部断面図である。尚、各図は、顕微鏡写真を忠実にトレースして作成した。

【0046】このデータを得た際に用いた試料に関連する諸条件は次の通りである。

化学増幅レジストの基材樹脂: ZCOAT (商品名: 日本ゼオン製)

ジシクロヘキシルアミン濃度 (対樹脂分): 1000 (ppm)

パターン: 0.3 ( $\mu\text{m}$ ) L/S

【0047】各図に於いて、Fはフォーカス位置を示し、挙げられた各データからすると、 $F = -0.6$  ( $\mu\text{m}$ ) とした場合が最も良好な横断面形状になっていることが看取されよう。

【0048】図2に於いて、

(A) は  $F = -1.6$  ( $\mu\text{m}$ ) の場合

(B) は  $F = -1.4$  ( $\mu\text{m}$ ) の場合

(C) は  $F = -1.2$  ( $\mu\text{m}$ ) の場合

である。

【0049】図3に於いて、

(A) は  $F = -1.0$  ( $\mu\text{m}$ ) の場合

(B) は  $F = -0.8$  ( $\mu\text{m}$ ) の場合

(C) は  $F = -0.6$  ( $\mu\text{m}$ ) の場合

である。

【0050】図4に於いて、

(A) は  $F = -0.4$  ( $\mu\text{m}$ ) の場合

(B) は  $F = -0.2$  ( $\mu\text{m}$ ) の場合

(C) は  $F = 0.0$  ( $\mu\text{m}$ ) の場合

である。

【0051】図5に於いて、

(A) は  $F = 0.2$  ( $\mu\text{m}$ ) の場合

(B) は  $F = 0.4$  ( $\mu\text{m}$ ) の場合

である。

【0052】図6乃至図9は従来の技術を実施した場合のフォーカスとレジスト膜断面形状との関係を説明する為のレジスト膜を表す要部断面図である。尚、各図は、顕微鏡写真を忠実にトレースして作成した。

【0053】図6に於いて、

(A) は  $F = -1.6$  ( $\mu\text{m}$ ) の場合

(B) は  $F = -1.4$  ( $\mu\text{m}$ ) の場合

(C) は  $F = -1.2$  ( $\mu\text{m}$ ) の場合

である。

【0054】図7に於いて、

(A) は  $F = -1.0$  ( $\mu\text{m}$ ) の場合

(B) は  $F = -0.8$  ( $\mu\text{m}$ ) の場合

(C) は  $F = -0.6$  ( $\mu\text{m}$ ) の場合

である。

【0055】図8に於いて、

(A) は  $F = -0.4$  ( $\mu\text{m}$ ) の場合

(B) は  $F = -0.2$  ( $\mu\text{m}$ ) の場合

(C) は  $F = 0.0$  ( $\mu\text{m}$ ) の場合

である。

【0056】図9は  $F = 0.2$  ( $\mu\text{m}$ ) の場合である。

【0057】このデータを得た際に用いた試料に関連する諸条件は、ジシクロヘキシルアミン濃度 (対樹脂分) が0 (ppm) であることを除いては、図2乃至図5のデータを得た際に用いた試料と全く同じ条件である。

【0058】挙げられた各データからすると、フォーカス範囲は明らかに狭く、また、得られる横断面形状も本発明に依った場合と比較して良くないことが看取される。

【0059】

【発明の効果】本発明に依る樹脂コーティング材料及びレジスト・パターン形成方法に於いては、少なくとも露光前から露光中にかけて、水分含有量が十分に少ない非水溶性の樹脂及び塩基性化合物が含まれてなる樹脂コーティング材料膜で化学増幅レジスト膜を覆うようにして

【0060】本発明を実施してレジスト・パターンを形成する場合に用いる樹脂コーティング材料膜は、空気中からの塩基性分子が浸透することを良好に抑止するので、外部からの影響に依って化学増幅レジストが不溶化し、パターンに影響を与えることがなくなるのは勿論であるが、樹脂コーティング材料膜には、本来、極微量の塩基性分子が含まれていて、その塩基性分子が化学増幅レジスト膜の表面に入ることから、デフォーカス時に光学像のコントラストが低下することによって発生する光の回り込みによって、レジスト・パターンの未露光部分表面に余分な微量の酸が発生しても、その酸を失活させて化学増幅レジスト膜を不溶化することができ、従って、デフォーカス時に於ける光学像のコントラスト低下に関連して発生する膜成りなどの問題を解消するのに寄与することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の原理を解説する為の工程要所に於けるレジスト膜近傍の構成を表す要部切断側面図である。

【図2】本発明を実施した場合のフォーカスとレジスト膜断面形状との関係を説明する為のレジスト膜を表す要部断面図である。

【図3】本発明を実施した場合のフォーカスとレジスト膜断面形状との関係を説明する為のレジスト膜を表す要部断面図である。

【図4】本発明を実施した場合のフォーカスとレジスト膜断面形状との関係を説明する為のレジスト膜を表す要部断面図である。

【図5】本発明を実施した場合のフォーカスとレジスト膜断面形状との関係を説明する為のレジスト膜を表す要部断面図である。

部断面図である。

【図6】従来の技術を実施した場合のフォーカスとレジスト膜断面形状との関係を説明する為のレジスト膜を表す要部断面図である。

【図7】従来の技術を実施した場合のフォーカスとレジスト膜断面形状との関係を説明する為のレジスト膜を表す要部断面図である。

【図8】従来の技術を実施した場合のフォーカスとレジスト膜断面形状との関係を説明する為のレジスト膜を表す要部断面図である。

【図9】従来の技術を実施した場合のフォーカスとレジスト膜断面形状との関係を説明する為のレジスト膜を表す要部断面図である。

【図10】図10はデフォーカス状態で露光が行われてパターンが形成された場合を説明する為の工程要所に於けるレジスト膜を表す要部切断側面図である。

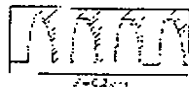
#### 【符号の説明】

- 1 エッチング対象物
- 2 化学増幅レジスト膜
- 2A 露光部分
- 2B 未露光部分
- 3 マスクを介して照射された波長が例えば248 (nm) のDUV光
- 4 光強度プロファイル
- 5 DUV光を照射することによって発生したプロトン酸
- 6 膜成りしたレジスト・パターン
- 7 本発明に依る樹脂コーティング材料膜
- 8 膜成りが少なく横断面形状が略矩形を成しているレジスト・パターン

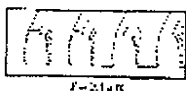
【図5】

本発明を実施した場合のフォーカスとレジスト膜断面形状との関係を説明する為のレジスト膜を表す要部断面図である。

(A)



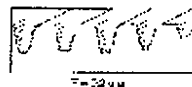
(B)



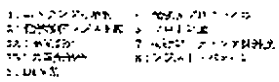
【図9】

従来の技術を実施した場合のフォーカスとレジスト膜断面形状との関係を説明する為のレジスト膜を表す要部断面図である。

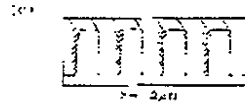
(A)



【图 1】



【図2】  
 フォーレストレジュームでの作業での注文と  
 注文の履歴



【図3】  
「マーズ・2」の1回「マーズ」の移動と、  
その外周

